第 28 卷　第 1 期
2016年 1 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28　No.1
Jan.　2016

快速电沉积Al_2O_3/Ni复合镀层工艺及性能研究

陈居田　费敬银　史芳芳　张 闫　李 倍
西北工业大学理学院　西安　710129

摘要: 以Al_2O_3微粒为分散相，进行了镍基快速复合电镀工艺研究，在中、低温条件下，以高达20 A/dm^{2}的阴极电流密度，快速电沉积出了Al_2O_3含量为5%~9% (质量分数) 的Al_2O_3/Ni复合镀层。考查了阴极电流密度、镀液温度、超声强度、以及镀液中Al_2O_3微粒含量等因素对复合镀层中Al_2O_3含量及镀层内应力影响的规律。利用扫描电镜及能谱分析技术对Al_2O_3/Ni复合镀层的微观形貌及组成进行了表征。

关键词: 快速电沉积　复合镀　镀镍
中图分类号: TG172　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002-6495(2016)01-0058-05

Fast Electrodeposition of Al_2O_3/Ni Composite Coatings

CHEN Jutian, FEI Jingyin, SHI Fangfang, ZHANG Yan, LI Bei

Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China

Abstract: Composite coatings Al_2O_3/Ni containing 5%~9% (mass fraction) Al_2O_3 were electrodeposited on Cu substrate in a bath for fast Ni-electroplating with proper addition of Al_2O_3 particles by applied cathode-current density up to 20 A/dm^2 in a low temperature range. The influence of processing parameters, such as current density, temperature, ultrasonic power and Al_2O_3 concentration in the electrolyte on the Al_2O_3 content and internal stress of the coatings were studied. The surface and composition of Al_2O_3/Ni composite coatings was observed and analyzed by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS).

Key words: fast electrodepositing, composite electroplating, nickel plating

1 前言

1920年，德国科学家在电镀液中添加适量的固态粒子与金属离子同时沉积，第一次得到了金属基复合镀层[1]。在上世纪50年代末，人们研究和开发了多种金属复合镀层材料，并且得到了很多金属或合金所没有的特殊性质和新功能[2]。时至今日，新型复合电镀技术仍然是材料科技工作者竞相研究的热点领域[3-5]。功能性复合镀层一般包括耐磨复合镀层、耐高温复合镀层、耐腐蚀复合镀层、自润滑复合镀层及特殊功能复合镀层[6-12]。近年来，关于特殊功能复合镀层的研究结果表明，功能性粒子的加入可赋予镀层材料以特有的性能，如万冰华等[13]将纳米TiO_2与锌钴合金镀层复合使镀层具有光生阴极保护特性，王少兰等[14]关于SiC/Cu复合镀层抗粘扣性能的研究成果可使钻具接头的使用寿命提高十倍以上。

由于Ni是一种最常用的镀层材料，因此，可以看到很多关于Ni及其合金镀层制备与性能的研究报道[6-12]。但是，以瓦特镍为基础镀液的镍基电镀工艺存在电流密度范围窄、阴极极限电流密度小、且需要在比较高的温度 (55 ℃以上) 条件才能正常电沉积的缺点，由此造成的镀层沉积速度慢、生产效率低、能源消耗大是常规复合镀镍技术的最大弊端。近年来，虽然以瓦特镍为基础的镍基复合电沉积的研究报道、专利文献越来越多，但是大部分都是就如何改善复合镀层性能而进行研究，很少见到沉积速度快、镀层质量好、耗能低的超高速镍基复合电沉积技术的研究报道。

定稿日期: 2015-03-13
作者简介: 陈居田，男，1989年生，硕士生
通讯作者: 费敬银，E-mail: jyfei@nwpu.edu.cn，研究方向为金属腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.049

本论文以张午花等[15]研制成功的新型高速镍镀液为基础镀液，将Al_2O_3微粒(含α-Al_2O_3 90%以上)分散于高速镍镀液中，进行了快速镍基复合电沉积的实验研究，获得了Al_2O_3/Ni复合镀层；并研究了电流密度、温度、超声强度及Al_2O_3微粒的用量对镀层组成及性能影响的规律。

2 实验方法

实验基体材料为紫铜片，试样尺寸为25 mm×20 mm×0.15 mm，试样表面经除氧化膜、除油及弱腐蚀后，用STM-200A/12.VR型电镀电源，采用直流电沉积法制备Al_2O_3/Ni复合镀层，镀层厚度约为20 μm，电镀时间4~22 min。

电镀液成分及工艺：$NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 200~250 g/L，CH_3SO_3H 350~450 g/L，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 30~60 g/L，H_3BO_3 25~35 g/L，十二烷基硫酸钠0.05 g/L，糖精钠2 g/L，酒石酸钾钠10 g/L，乙酸铵0.4 g/L，Al_2O_3微粒0~40 g/L，pH值为5.3，温度20~60 ℃，超声波功率0~320 W，电流密度5~30 A/dm^2。其中Al_2O_3微粒直径约5~15 μm。

用JSM-6390A型扫描电镜(SEM)观察复合镀层的微观形貌，并用随机附带的能谱仪(EDS)分析复合镀层中Al_2O_3微粒的含量。采用Stoney方法[16]测试复合镀层的内应力，依据测得的试样自由端的弯曲值，用下式计算出镀层内应力值：

$$\sigma = \frac{ET^2Z'}{3tL^2} \quad (1)$$

式中：σ为镀层的内应力，Pa；E为铜片的杨氏模量，Pa；T为铜片的厚度，mm；Z'为试样自由端偏转量，mm；t为镀层的厚度，mm；L为试样浸入镀液的深度，mm。

3 结果与讨论

3.1 镀层中Al_2O_3含量及其影响因素

3.1.1 电流密度对镀层中Al_2O_3含量的影响　图1为电流密度对镀层中$A1_2O_3$含量的影响。由图1可知，镀层中$A1_2O_3$的含量随电流密度的增大先增加后减小，在20 A/dm^{2}时达到最大值，此时的电流效率为87%。这是因为在其它工艺条件不变时，复合镀层的沉积速率主要取决于镀液中镍粒子的还原速率。而随着阴极电流密度的增大，阴极极化的过电位会相应的增高，因而电场力增强，即阴极对镍离子静电引力增强，使得镍离子在阴极上发生还原反应的几率就越大。同时，由于电场力增强，镀液中吸附着阳离子的固体微粒受阴极的静电引力随之增大，微粒的迁移速率增大。并且本试验所采用的微粒粒径相对较大，与纳米级粒子相比，微粒在镀液中更易沉淀，难以产生胶体状，更有助于微粒的迁移。在这种情况下，微粒与基质金属共沉积的机会增多，从而使镶嵌到金属基质中的Al_2O_3微粒含量升高。当电流密度增大到一定值时，微粒的弱吸附与强吸附达到平衡，这时所得镀层中纳米微粒含量最高[2]。如果继续增大电流密度，会导致基质金属的沉积速度过快，而微粒被输送到阴极附近并嵌入镀层的速度，却不及基质金属沉积速度的提高，从而使其含量降低[17]。此外，松散吸附在阴极表面的微粒覆盖了阴极的部分表面，并且固体微粒的导电能力较差，使电镀液极限电流密度增大，进一步提高了阴极过电位。阴极氢离子的还原反应增强，放电几率增大，阴极的析氢反应加剧，导致微粒难以到达阴极表面，使其在复合镀层中的含量下降[1,18]。

3.1.2 镀液温度对镀层中Al_2O_3含量的影响　图2为温度对镀层中$A1_2O_3$含量的影响。由图2可知，镀层中Al_2O_3的含量随镀液温度的增加呈先增加后减小的变化趋势，在40 ℃时达到最大值。镀液温度较低时，Al_2O_3微粒在镀液中热运动较缓慢，单位时间内到达阴极表面的Al_2O_3量较少，而且阴极表面

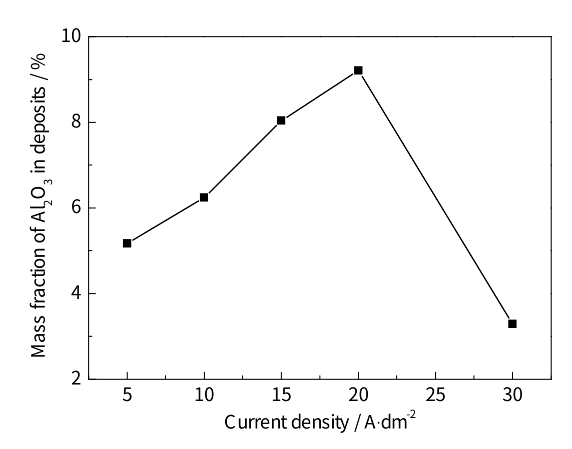


图1 电流密度对镀层中Al_2O_3含量的影响

Fig.1 Effect of current density on Al_2O_3 contents in deposits

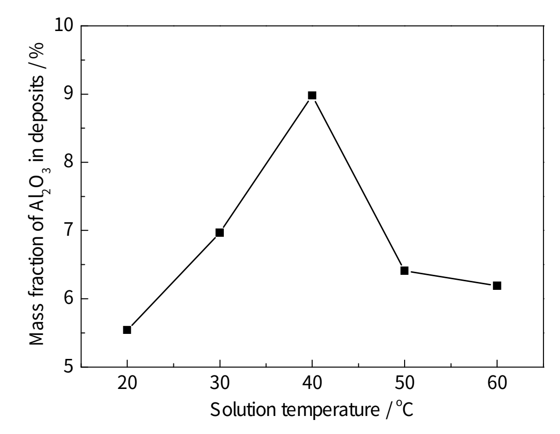


图2 镀液温度对镀层中Al_2O_3含量的影响

Fig.2 Effect of solution temperature on Al_2O_3 contents in deposits

吸附的金属离子在电极表面的扩散能力下降，也不利于基质金属对微粒的包裹，所以复合镀层中Al_2O_3的含量较少；随镀液温度升高，Al_2O_3微粒的热运动加剧，平均动能增加，单位时间内到达阴极表面的Al_2O_3量较多。而且阴极上微粒的有效吸附增加，易与基质金属发生共沉积。此时，复合镀层中Al_2O_3的含量增加。但温度过高会使镀液的粘度降低，界面间的电场强度减小，阴极极化强度减弱，微粒表面对正离子的吸附也变弱，微粒表面有效电荷密度下降。并且温度升高也会使吸附在微粒表面的促进剂离子脱附[19]，这会使阴极表面对微粒的粘着力降低，微粒难以附着到阴极表面。同时由于镀液流动的冲刷作用，Al_2O_3微粒停留在阴极表面的时间减短，使复合镀层中微粒含量降低，最终使镀层中Al_2O_3含量略呈峰值变化。

3.1.3 超声波功率对镀层中Al_2O_3含量的影响 图3为超声波功率对镀层中Al_2O_3含量的影响。由图3可知，镀层中Al_2O_3的含量随超声波功率的增大先增加后减小。超声波功率不是很大时，超声波对Al_2O_3微粒的分散作用占主导地位，随超声功率的增大，Al_2O_3微粒会更好地弥散在镀层中，镀层中Al_2O_3含量提高，并在超声波功率为240 W时达到最大值。此时，超声波对固体电极表面的清洗效果比较好，可以有效清除微粒表面的气体和杂质，改善微粒与镀液的润湿性，抑制微粒的团聚。随着超声波功率的继续增大，镀层中Al_2O_3的含量逐渐减少。这是因为，超声波功率过大时，对镀液会产生过度的搅拌作用。这可能使Al_2O_3微粒在超声空化的作用下发生激烈碰撞，容易导致微粒重新团聚，并且过度的超声波作用容易导致弱吸附在镀层表面的Al_2O_3微粒脱附，重新回到镀液中，使镀层表面产生小孔，影响了Al_2O_3微粒在镀层中的共沉积[20]。所以240 W是比较合适的超声波功率。

3.1.4 镀液中Al_2O_3浓度对镀层中Al_2O_3含量的影响 图4为镀液中Al_2O_3浓度对镀层中Al_2O_3含量的影响，由图可以看出，在其他条件一定时，镀层中Al_2O_3的含量随着镀液中Al_2O_3微粒浓度的增加而迅速增加，并在镀液中Al_2O_3微粒浓度为30 g/L时，镀层中Al_2O_3含量达到最大值，之后随镀液中Al_2O_3微粒浓度的增加而降低。一般而言，镀液中微粒浓度越高，即微粒悬浮量越大，在单位时间内被输送到阴极表面的微粒数量越多，微粒被嵌入镀层的几率就越大。当阴极表面基质金属包容微粒的能力趋于饱和时，继续增加微粒浓度，微粒共析量增加不明显。当镀液中微粒的含量达到一定值后，微粒在镀液中的无规则运动就会产生位阻而阻碍金属离子向阴极的定向移动，使得单位时间内到达阴极表面的镍离子数目大大减少，进而影响了基质金属的沉积以及纳米颗粒的共沉积，从而使镀层中微粒的含量下降。若继续增大镀液中Al_2O_3微粒浓度，镀液粘度会随之增大，Al_2O_3微粒团聚现象加剧，使得到达阴极的Al_2O_3微粒相对较少，导致镀层中Al_2O_3含量急剧下降。

3.2 镀层应力及其影响规律

由式 (1) 可知，试样自由端偏转幅度与镀层内应力呈线性关系。因此可以简单的依据自由端弯曲的程度比较出内应力的相对大小。

由图5可以看出，随电流密度的增大，复合镀层的自由端偏转量呈先减小后增大变化。在5~20 A/dm^{2}时，随电流密度增大，复合镀层中Al_2O_3含量增加。Al_2O_3微粒在镀层中呈弥散均匀分布。Al_2O_3微粒在镀层中的这种存在方式，将起到弥散强化的作用，使镀层基体中位错迁移通过第二相颗粒时，必须施加更多的能量[21]。这就阻碍了位错的运动，增加了复合镀层变形的困难，当镀层的拉应力大

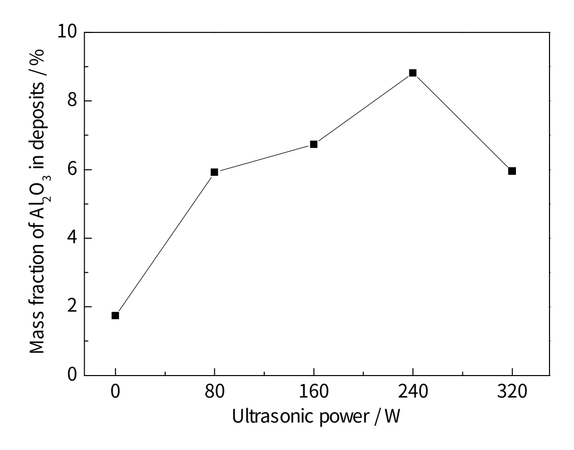


图3 超声波功率对镀层中Al_2O_3含量的影响

Fig.3 Effect of ultrasonic power on Al_2O_3 contents in deposits

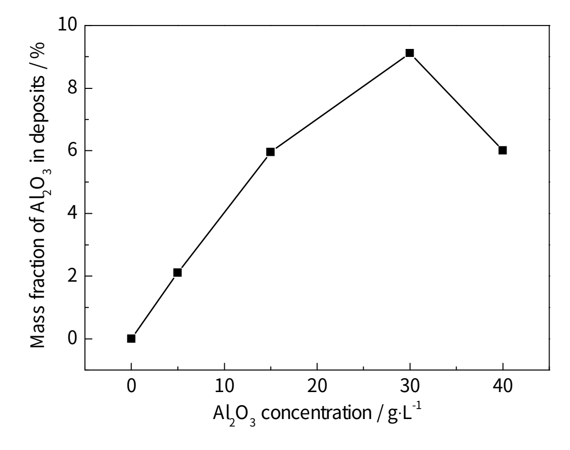


图4 镀液中Al_2O_3浓度对镀层中Al_2O_3含量的影响

Fig.4 Effect of Al_2O_3 concentration in solution on Al_2O_3 contents in deposits

于镀层的抗拉强度时，镀层就会产生微裂纹而释放应力。并且Al_2O_3微粒嵌入镀层使得微粒附近的金属晶格歪曲，晶粒按照原来方向的生长变得困难，为了使体系的能量最低，晶面出现了新的择优生长[22]，这也释放了一部分应力。因此，随电流密度的增大，复合镀层的自由端偏转量呈先减小后增大变化；由图6可以看出，随超声波功率增大，复合镀层的自由端偏转量呈峰值变化，并在超声波功率为240 W时出现最小峰值点；由图7可以看出，随镀液中Al_2O_3含量增大，复合镀层的自由端偏转量大体上呈减小变化，并在镀液中Al_2O_3含量为30 g/L时有最小值。另外，温度过低，会使复合镀层中存在微裂纹。随温度升高，复合镀层中微裂纹减少，在40 ℃时，直接观察及用电镜观察镀层表面均看不到微裂纹。继续升高温度会使复合镀层的表面形貌迅速恶化，并伴有发黑。

3.3 镀层形貌及成份分析

Al_2O_3/Ni复合镀层镀态表面呈银灰色，表面平滑，无明显缺陷。图8a为镍镀层表面形貌，图8b和c为Al_2O_3/Ni复合镀层表面形貌。对比图8a和b，可以

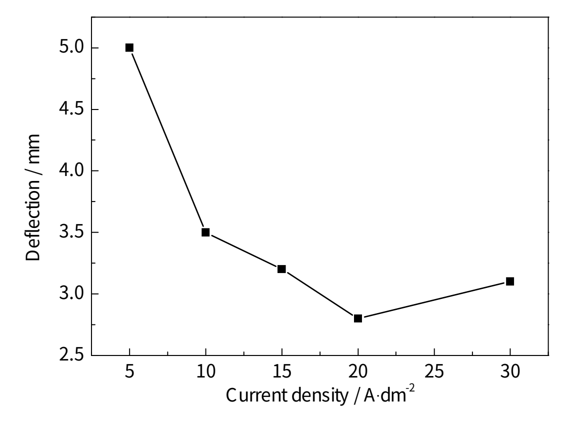


图5 电流密度对复合镀层应力的影响

Fig.5 Effect of current density on composite coating stress

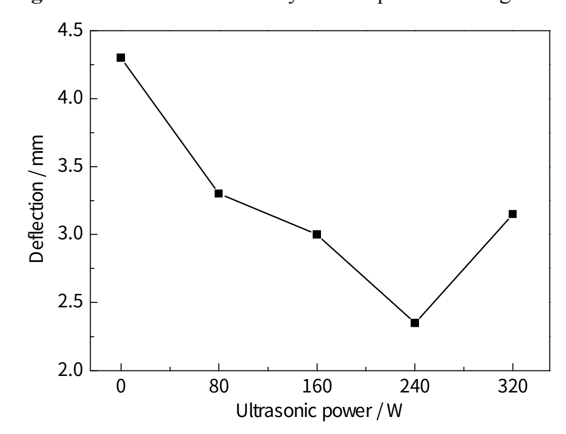


图6 超声波功率对复合镀层应力的影响

Fig.6 Effect of ultrasonic power on composite coating stress

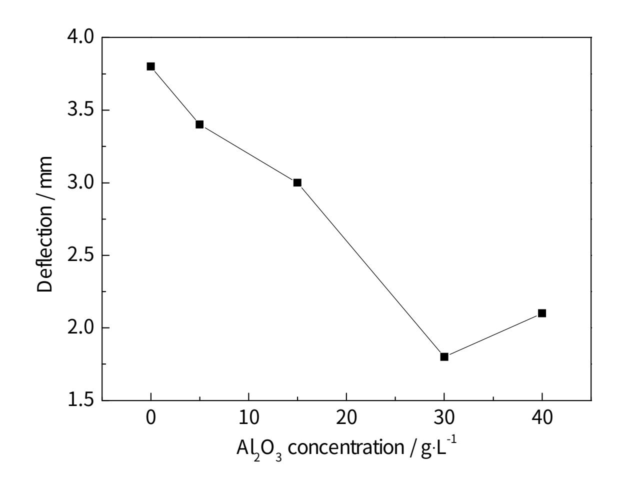


图7 镀液中Al_2O_3浓度对复合镀层应力的影响

Fig.7 Effect of Al_2O_3 concentration in solution on composite coating stress

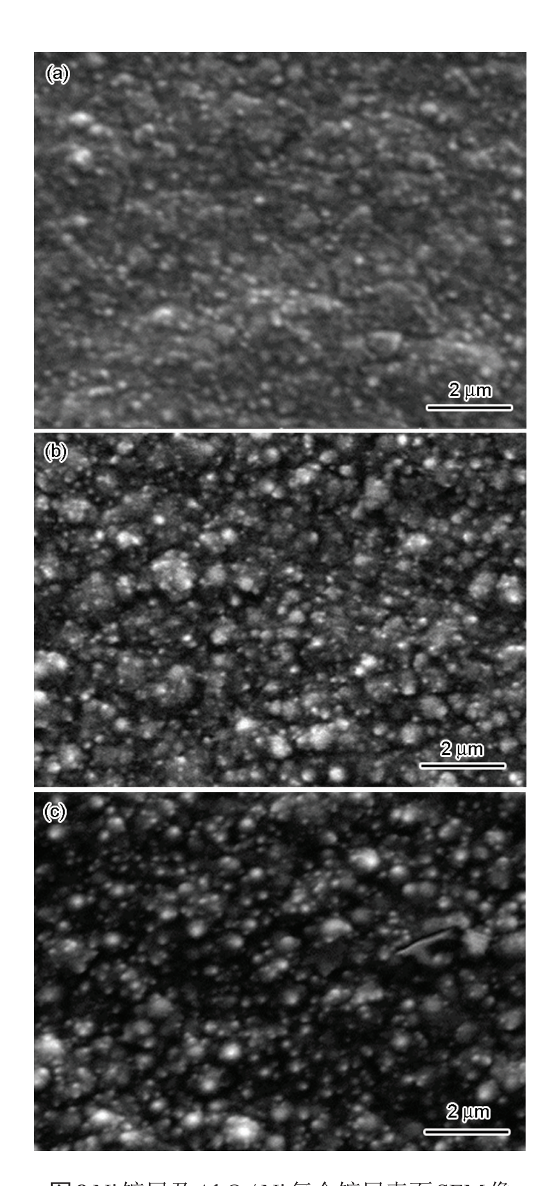
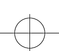


图8 Ni镀层及Al_2O_3/ Ni复合镀层表面SEM像

Fig.8 SEM images of Ni coating surface (I=10 A/dm^2)(a), Al_2O_3/ Ni composite coating surface (I=20 A/dm^2) (b) and I=30 A/dm^2 (c)



看出复合镀层的表面形貌明显比纯镍镀层平整，这显然与Al_2O_3微粒在镀层中的存在有关。分析认为，基体表面沉积的Al_2O_3微粒能够干扰基质金属的电沉积过程，阻止晶粒的连续生长，抑制晶粒的聚集和长大，对金属晶粒起到了细化作用[23]，因而复合镀层中的金属晶粒较纯镍镀层更为细致均匀。对比图8b和c，可以看出电流密度过大，复合镀层表面质量会下降。分析认为，逐步升高的阴极过电位会造成析氢量增大，缺陷易形成，可能导致晶体结构畸变、晶格扭曲，粗糙度明显增大[24]。此外，氢气泡的附着对微粒的沉积有一定的阻碍作用，相当于降低复合镀层中微粒的质量分数，从而减弱Al_2O_3微粒的细晶强化作用和弥散强化作用，使复合镀层的结构致密性下降。利用能谱对图8b和c试样进行分析，复合镀层中含Al_2O_3量分别为9.21%和3.29%，表明Al_2O_3微粒已复合到镍镀层中。

4 结论

与国内外常用的复合电镀技术相比，本文提出的快速复合电沉积Al_2O_3/Ni复合镀层工艺不仅阴极还原电流密度大，沉积速度快，且阳极始终处于活性溶解状态。与常规复合电沉积需要在温度较高时(55 ℃以上)才能正常电沉积的要求不同，即使在较低温度下，该工艺也具有较快的沉积速度，具有生产效率高、节能、降耗等特点。镀层应力分析表明：Al_2O_3微粒的加入可显著降低镀层的内应力。镀层形貌及成份分析表明：Al_2O_3微粒在镀层表面上均匀地分布，复合镀层表面Al_2O_3微粒复合量可达9.21%。

参考文献

[1] 张胜涛, 韩连漪, 唐燕秋等. 电镀工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002

[2] 冯秋元. Ni-Al_2O_3纳米复合镀层制备及性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008

[3] Wang Q Q, Shen C G, Zhou S Y, et al. Optimization of parameters for brush plating of nanometer TiO_2-Ni and properties of the coating [J]. Mater. Prot., 2011, 44(10): 12

[4] Suwabe H, Oguchi A, Nakamura Y, et al. Development of a high-speed manufacturing diamond wire tool by flow plating and slicing characteristics [J]. J. Jpn. Soc. Abrasive Technol., 2010, 54(5): 298

[5] 陈劲松, 黄因慧, 刘志东等. 喷射电沉积Cu-Al_2O_3复合电铸层性能研究 [J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(5): 638

[6] Wu P, Du H M, Chen X L, et al. Influence of WC particle behavior on the wear resistance properties of Ni-WC composite coatings [J]. Wear, 2004, 257(1): 142

[7] Aruna S T, Selvi V E, Grips V W, et al. Corrosion-and wear-resistant properties of Ni-Al_2O_3 composite coatings containing various forms of alumina [J]. J. Appl. Electrochem., 2011, 41(4): 461

[8] Benea L, Bonora P, Borello A, et al. Effect of SiC size dimensions on the corrosion wear resistance of the electrodeposited composite coating [J]. Mater. Corros., 2002, 53(1): 23

[9] 朱荻, 张文峰. Ni-ZrO_2纳米复合电镀层的制备及其耐蚀性研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(5): 325

[10] Zhao Q, Liu Y, Müller-Steinhagen H, et al. Graded Ni-P-PTFE coatings and their potential applications[J]. Surf. Coat. Technol., 2002, 155(2): 279

[11] Leon O A, Staia M H, Hintermann H E. Deposition of Ni-P-BN (h) composite autocatalytic coatings [J]. Surf. Coat.Technol., 1998, 108: 461

[12] Ger M D, Hou K H, Wang L M, et al. The friction and wear of Ni-P-PTFE composite deposits under water lubrication [J]. Mater. Chem. Phys., 2003, 77(3): 755

[13] 万冰华, 费敬银, 冯光勇等. Zn-Co-TiO_2纳米复合镀层的光生阴极保护特性 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(4): 327

[14] 王少兰, 费敬银, 骆立立等. 石油钻具螺纹防粘扣技术及应用 [J]. 电镀与精饰, 2014, 36(1): 18

[15] 张午花, 费敬银, 骆立立等. 脉冲电沉积高速Ni工艺研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(4): 317

[16] Stoney G G. The tension of metallic films deposited by electrolysis [J]. Proc. Royal Soc. London, 1909, 82: 172

[17] 王丽琴, 吴化, 铁军等. Ni-SiC纳米复合镀工艺及性能研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(4): 230

[18] 张文峰, 朱荻. 电沉积纳米复合材料的研究与应用 [J]. 材料导报, 2003, 17(8): 57

[19] 谭澄宇, 郑子樵, 陈准. Ni-Al_2O_3纳米复合电镀工艺的初步研究 [J]. 材料保护, 2003, 36(4): 43

[20] 常立民, 刘伟, 段小月. 超声波-电沉积Ni-Al_2O_3复合镀层的表面形貌及组织结构 [J]. 电镀与环保, 2009, 29(6): 11

[21] 谭俊, 郭文才, 徐滨士等. 电刷镀Ni/n-SiO_2复合镀层的形貌及摩擦学性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(2): 181

[22] 石淑云, 常立民. Al_2O_3粒子对双脉冲电沉积Ni-Al_2O_3镀层组织与性能的影响 [J]. 材料保护, 2007, 40(11): 10

[23] 田海燕, 朱荻, 曲宁松等. 电泳-电沉积镍基纳米复合镀层Ni-Al_2O_3的耐蚀性能 [J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(6): 426

[24] 李家明, 贾晓川, 史忠丰等. 脉冲电沉积Ni-ZrO_2复合镀层形貌的研究 [J]. 电镀与环保, 2013, 33(3): 4

